ZnBr₂-EMIB-Glycerin 浴からの Zn-Mg 合金電析

岩岸 哲也^{a*}, 中塚 優弥^a, 山本 宏明^a, 香山 滉一郎^a, 白井 博^b

^a 姫路工業大学大学院工学研究科 (〒671-2201 姫路市書写 2167)

^b 姫路工業大学工学部 (〒671-2201 姫路市書写 2167)

Zinc-Magnesium Alloy Electrodeposition from ZnBr₂-1-Ethyl-3-Methylimidazolium Bromide Molten Salts with Glycerin

Tetsuya IWAGISHI,^{a*} Yuya NAKATSUKA,^a Hiroaki YAMAMOTO,^a
Koichiro KOYAMA,^a and Hiroshi SHIRAI^b

^aGraduate School of Engineering, Himeji Institute of Technology (2167, Shosha, Himeji 671-2201, Japan)

^bFaculty of Engineering, Himeji Institute of Technology (2167, Shosha, Himeji 671-2201, Japan)

Received October 6, 2003 ; Accepted May 24, 2004

The electrodeposition of the Zn-Mg alloys from Lewis basic ZnBr₂-MgBr₂-1-ethyl-3-methylimidazolium bromide (EMIB) molten salts with glycerin, in which Mg(II) ions were introduced by the chemical reaction of Mg metal with Zn(II) ions, was investigated at 140°C by potentiostatic and galvanostatic electrolyses and cathodic polarization measurements. The molten salts used were prepared by chemical displacement of prescribed amounts of Zn in ZnBr₂-EMIB molten salts with glycerin by Mg. The cathodic polarization curves showed that EMI⁺ cation in the molten salt decomposed below -1.0 V vs. Zn(II)/Zn in ZnBr₂-EMIB-glycerin (15: 42.5: 42.5 mol%). Thus the potentiostatic electrolysis was carried out at -0.8 V, and the grayish metallic-colored electrodeposits were obtained. The Mg content in the Zn-Mg electrodeposits was from 12 to 25 mol%. The X-ray diffraction analysis showed the diffraction peaks of Mg₂Zn₁₁ in addition to Zn, CuZn₁₉, and the substrate Cu, and also suggested the forced dissolution of Mg in the Zn matrix. The time of generation of red rust for Zn-20 mol% Mg alloy coating steel was about 20 times longer than with that of Zn coating steel in 5 mass% NaCl aqueous solution at 35°C.

Key Words : Zinc-Magnesium Alloy, Electrodeposition, 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bromide, Glycerin

1 緒 言

亜鉛や亜鉛合金めっきは、防錆めっき法として自動車用外装材や建材に広く利用されており、水溶液系からの電気めっき法や溶融めっき法などによって作製されている。近年、実験室規模ではあるが、鋼板上に真空蒸着法によって作製した Zn-10 mass%Mg 合金の耐食性について報告されている¹⁾。この Zn-Mg 合金めっき鋼板の塩水噴霧試験による初期赤錆発生時間は、純 Zn めっき鋼板の約 20 倍であると報告されている。また、香山らは、380°C において、Zn めっき鋼板上に LiCl-KCl-MgCl₂-CsCl 溶融塩を用いて Mg めっきを行い、5 mass% NaCl 水溶液中で赤錆発生時間を測定した結果、赤錆発生時間は基板である Zn めっき鋼板の約 10 倍であることを報告している²⁻⁴⁾。これらの結果は、Zn-Mg 合金めっきは Zn 単独めっきに比べ、極めて耐食性に優れためっきであることを示している。

水溶液系電解液を用いる電析では、亜鉛めっきや Zn-Ni, Zn-Fe などの亜鉛合金めっきは可能であるが、電極電位の卑な Al や Mg を共析させた Zn-Al 合金や Zn-Mg 合金の電析は困難である。このような合金の電析には非水溶液系の電解(無機系溶融塩、有機系溶融塩)が有効と考えられる。しかしながら、無機系溶融塩を用いる電気めっきでは、電解温度

が高いため熱処理を施した鋼板の機械的強度を低下させるおそれがある。また、有機溶媒系の電解では、引火などの点で取り扱いに問題がある。そこで著者らは、非水溶液系の電解であり、また基板である鋼板の強度を低下させないと考えられる 150°C 以下の温度で操作できる有機系溶融塩を用い、Zn-Mg 合金電析を試みることにした。

近年、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド(以下、EMIC と略記)や 1-ブチルピリジニウムクロリド(以下、BPC と略記)などの有機系溶融塩(イオン性液体)を用いた亜鉛および Zn-Ni, Zn-Co 合金の電析が報告されており、さらにこれら有機系溶融塩浴にベンゼンやプロピレンカーボネート、エチルアルコール、あるいはプロピルアルコールを添加すると、カソード電流効率や電析物の表面平滑性が向上することが報告されている⁵⁻¹³⁾。著者らは、EMIC よりも吸湿速度が約 2 分の 1 であり、製造コストの安い 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムブロミド(以下、EMIB と略記)を用いるルイス塩基性 ZnBr₂-EMIB 浴を用いて 120°C で Zn 電析を行った。さらにこの 2 成分浴に 2 価アルコール、中でもエチレングリコールを、また、3 価アルコールのグリセリン(以下、G と略記)を添加した ZnBr₂-EMIB 系 3 成分浴を用いて電解することにより、めっきの光沢性、平滑性およびカ

ソード電流効率が向上することを明らかにしている¹⁴⁻¹⁷⁾。グリセリンを選択したのは、既報¹⁸⁾の考察にもとづき、OH基の増加が電析物の光沢性、平滑性の向上に効果があると推測し、OH基がエチレングリコールよりも一つ多いことや、140℃での蒸発が少ないためである。

本研究では、化学置換により ZnBr_2 -EMIB-G 3成分浴中のZnの一部をMgで置き換えた ZnBr_2 -EMIB-G-Mg (II) 浴を調製し、140℃でZn-Mg合金電析を試みた。また、Zn-Mg合金の電析挙動を電気化学的測定により検討した。得られた電析物をX線回折法、EPMA、ICP発光分光分析、SEM観察等によって調べた。

2 実験方法

2.1 電解浴の調製

電解浴には、EMIB (三光化学工業株式会社, H_2O : 0.27 mass%), ZnBr_2 (関東化学株式会社, H_2O : 1.1 mass%) およびグリセリン (関東化学株式会社, H_2O : <30 ppm) を用いた。EMIBは80℃, 259.2 ks, 減圧下 (真空度 1.3 Pa) で、 ZnBr_2 は180℃, 18 ks, 大気圧下で、使用に先立ち脱水処理を行った。グリセリンは、モレキュラーシーブに浸漬して脱水処理を行った (H_2O : <10 ppm)。脱水したEMIB (H_2O : 30 ppm) と ZnBr_2 (H_2O : <10 ppm) をガス循環精製装置 (株式会社美和製作所, MS 2-15 S-0) 付のアルゴンガスグローブボックス (株式会社美和製作所, DB 0-1-W) 中で所定のモル比に混合した後、120℃に加熱し、溶解させたものを2成分浴とした。この2成分浴にグリセリンを同様にグローブボックス中で添加し、再び減圧下、120℃で脱水処理を行って水分含有量を10 ppm未満にしたものを ZnBr_2 -EMIB-G 3成分浴として使用した。次に、この3成分浴に金属Mg (粒状, 粒径1~5 mm, 高純度化学株式会社, 99.9%) を浸漬し、浴中のZnイオンの所定量をMgイオンで化学置換させて ZnBr_2 -MgBr₂-EMIB-G 4成分浴を調製した。なお、試薬および浴中の水分含有量は、上記グローブボックス中で微量水分測定装置 (三菱化学株式会社, CA-100) を用いて、カールフィッシャー法により測定した。また、電解浴中のZnおよびMg含有量は、高周波プラズマ発光分析装置 (セイコー電子株式会社, SPS-4000) を用いて、ICP発光分光分析法で測定した。

2.2 カソード分極曲線

ZnBr_2 -EMIB-G 浴からの亜鉛電析および ZnBr_2 -MgBr₂-EMIB-G 浴からのZn-Mg合金電析のカソード分極曲線を測定した。カソード分極測定は、作用極に前処理として、エメリー紙 (#1000) による研磨の後、リン酸中で電解研磨を行ったCu板 (99.99%, 10 mm×30 mm×0.2 mm)、対極にグラッシーカーボン (φ 6 mm)、参照極には底部をフリットガラスで仕切ったパイレックスガラス管 (φ 6 mm) 中へ ZnBr_2 -EMIB-G (15:42.5:42.5 mol%) 浴を入れ、これに99.99%の亜鉛線を浸漬したものを、ポテンシostat (北斗電工株式会社, HSV-100) により走査速度 0.05 V s⁻¹ で行った。以後本文中での電位はすべてこの参照電極基準とする。

2.3 電解

電解セルには既報¹⁴⁾に示したものと同様のものを用いた。カソードにはCu板、アノードにはZn板、参照極には上述のものを用いた。いずれの電極も浸漬面積を200 mm²とし

た。電解は、Arガス雰囲気、浴温度140℃で、-0.8 Vの定電位電解法 (電流密度は350~400 A m⁻²の範囲で変化した)、または電流密度300 A m⁻²の定電流電解法 (電位は-0.8~-1.3 Vの範囲で変化した) で行った。電気量は $2.5 \times 10^5 \text{ C m}^{-2}$ とした。電解後、電解浴から試料を取り出し、付着した溶融塩を蒸留水、メタノールおよびアセトンを用いて慎重に洗浄して取り除き、乾燥させた。電析前後のカソード電極の質量差を求め、ファラデーの法則により電析に要した電気量を算出し、それを実際に投入した電気量で除したものをカソード電流効率とした。

得られた電析物は、X線回折測定装置 (理学電気株式会社, RINT-2200) およびEPMA (株式会社日本電子データム, JXA-8800) を用いて調べた。

2.4 耐食試験

耐食試験用試料は、低炭素鋼板 (10×30×1 mm) を基板に用いて、電流密度300 A m⁻²で定電流電解による亜鉛めっき、または電位-0.8 Vで定電位電解によるZn-Mg合金めっきを施すことにより作製した。めっきされていない部分はエポキシ樹脂系接着剤 (コニシ株式会社) によってマスキングした。これらの試料を、恒温水槽 (ヤマト科学株式会社製, BS-20) で35℃に設定した5 mass% NaCl水溶液中に浸漬し、試料表面を観察し、初期赤錆発生時間 (試料を浸漬した後、赤錆が観察されるまでに要した時間) を測定した。

3 実験結果および考察

3.1 電解浴の選定

平滑で金属光沢をもつZn-Mg合金めっき膜を高い電流効率で得るための前実験として、著者らは前報¹⁸⁾で ZnBr_2 -EMIB-G 浴を用いて140℃でZn電析を行った。得られた電析物の目視観察結果とカソード電流効率の結果をFig. 1に示す。この結果から、電流密度300 A m⁻²および200 A m⁻²においても平滑で金属光沢を持ち、100%のカソード電流効率で亜鉛電析物が得られる浴組成が分かった (◎および○印)。また、亜鉛イオン濃度の高い領域では、電流密度300 A m⁻²においてもカソード電流効率は100%であるが、エッジ部分にデンドライトを伴った電析物が得られた (△印)。それ以外の浴組成で電解浴が分解し、平滑で金属光沢を持つ

Fig. 1 Results of visual observation and cathodic current efficiency of electrodeposits from ZnBr_2 -EMIB and ZnBr_2 -EMIB-G baths at 140℃.

電析物が得られず、カソード電流効率は低かった (■印)。本研究では、Fig. 1 の電解浴に金属 Mg を浸漬し、化学置換により浴中の Zn の一部を Mg で置き換えて、Zn と Mg の比を変化させて、 $\text{ZnBr}_2\text{-MgBr}_2\text{-EMIB-G}$ 4 成分浴を調製し、温度 140°C 、電流密度 300 A m^{-2} で定電流電解を行った。得られた電析物を目視により金属光沢の有無と平滑性について評価した。Fig. 1 の網掛け以外の領域では化学置換中に電解浴がゼリー状に変質したり、化学置換ができて電析中にカソード電極表面上で黄色の透明な電解浴が茶褐色に変色し、 EMI^+ の還元分解と考えられる反応が生じた。したがって、安定に建浴および電析が可能であった網掛けの部分の領域について詳細に調べた。その中の一例として、Zn と Mg の比を 9:6, 8.5:6.5, 8.4:6.6 とした $\text{ZnBr}_2\text{-MgBr}_2\text{-EMIB-G}$ 浴から得られた電析物の目視観察結果を Fig. 2 に示す。また、得られた電析物のカソード電流効率は、電析物が純 Zn と仮定し質量増加より算出した (マグネシウムが共析してくると電流効率は 100% よりも小さくなる)。Mg 濃度の低い浴 (Fig. 2 (a)) では、エッジ部分にデンドライトを伴った金属光沢をもつ電析物が得られ、カソード電流効率は 90~63% であった (△印)。Fig. 2 (b) および (c) の G 添加量が少なく、金属イオン (Zn+Mg) 濃度の低い浴では、電析中にカソード電極表面上で黄色の透明な電解浴が茶褐色に変色し、 EMI^+ の還元分解と考えられる反応が生じた (■印)。一例として、(Zn, Mg) $\text{Br}_2\text{-EMIB-G}$ (5:38:57 mol%) 浴を用いて電流密度 200 A m^{-2} で定電流電解を行った場合のカソード電位は $-1.2 \sim -1.3\text{ V}$ であった。金属イオン濃度を増加させると、平滑で灰色の電析物が得られ、カソード電流効率は 86~22% となった (●印)。さらに金属イオン濃度を増加させると、Fig. 2 (c) に示すように、エッジ部分にデンドライトを伴った灰色の電析物 (▲印: カソード電流効率 80~42%) を経由して、浴分解を起こした (■印: カソード電流効率 29~0%)。Mg イオン濃度が増加すると電流効率が低下する理由は、カソード電流効率を質量法で純 Zn の電析として算出したものであり、Zn-Mg 合金の電析になると Mg のほうが Zn よりモル質量が小さいため電流効率が 100% 以下と算出されるからである。また、もう一つの理由は次のように考える。電析物は Fig. 5 の X 線回折結果からわかるように、Zn および $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ となっていることから、電解浴中の Zn イオンの大部分は Zn として析出し、残りの Zn イオンの一部と Mg イオンの一部が $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ として析出することになる。化学置換による Mg イオンの導入により、浴中の全金属イオン濃度は変化しないため、浴の導電率や液

抵抗は大きくは変化しないと考えられるが、金属への還元の段階では、Mg イオン単独の還元は生じず、Zn の析出および Zn-Mg 合金の誘起共析による Zn イオンと Mg イオンの還元が生じ、測定した電流効率に相当する印加電流が消費され、残りの印加電流は、Mg イオンの還元より生じやすい、 EMI^+ カチオンの還元消費される。Mg イオン濃度が増加すると電析物中の Mg 含有量は増加する可能性はあるが、誘起共析反応の駆動力である Zn イオン濃度が低下するため、還元電流が流れにくくなり、Zn-Mg 合金電析の電位が卑に移行し、その分 EMI^+ カチオンの分解が促進され、結果として、電流効率が低下する。Fig. 2 (a) および (b) の結果から、電流密度 300 A m^{-2} で、エッジ部分にデンドライトを伴った金属光沢をもつ電析物が得られる浴組成の一つである、(Zn, Mg) $\text{Br}_2\text{-EMIB-G}$ (15:25.5:59.5 mol%) 浴を Zn-Mg 合金めっきの基本浴として用いることにした (Fig. 2 (a) および (b) の矢印)。すなわち、EMIB と G はそれぞれ 25.5 mol% および 59.5 mol% と一定にしておいて、 ZnBr_2 と MgBr_2 の mol 比を変化させた。

3.2 カソード分極曲線

Zn および Zn-Mg 合金の析出挙動を検討するため、温度 140°C 、走査速度 0.05 V s^{-1} で、カソードに Cu 板を用いて、カソード分極曲線を測定した。電解浴には、(a) $\text{ZnBr}_2\text{-EMIB-G}$ (15:25.5:59.5 mol%) 3 成分浴 および (b) $\text{ZnBr}_2\text{-MgBr}_2\text{-EMIB-G}$ (8.5:6.5:25.5:59.5 mol%) 4 成分浴 (Fig. 2 (b) の矢印の組成) を用いた。また、参照のために、(c) EMIB 単独浴を用いた。ここで、Zn イオンと Mg イオンの比が 8.5:6.5 の電解浴を選択した理由は、後述する Zn-Mg 合金電析物中の Mg 含有量を比較すると Zn:Mg=8.5:6.5 の浴から得られた電析物のほうが Mg をより多く含有していたためである。その結果を Fig. 3 に示す。 $\text{ZnBr}_2\text{-EMIB-G}$ 3 成分浴のカソード分極曲線 ((a)) では、亜鉛の還元析出に対応して還元電流が、 $+0.2\text{ V}$ 付近から流れることが分かった。これに対して、Mg イオンを導入した $\text{ZnBr}_2\text{-MgBr}_2\text{-EMIB-G}$ 4 成分浴の場合 ((b))、 $+0.2\text{ V}$ 付近では還元電流は流れず、亜鉛電析浴 (a) よりも卑な 0 V 付近から還元電流が流れることが分かった。この理由は、電解浴 (a) の Zn イオンの一部を Mg イオンで置き換えたことで、Zn 濃度が減少し、その結果還元電流が流れ始める電位が卑に移行すると考えられる。また、 -1.5 V 以下の電位で

Fig. 2 Results of visual observation of electrodeposits from $\text{ZnBr}_2\text{-MgBr}_2\text{-EMIB-G}$ baths at 300 A m^{-2} and 140°C . $\triangle$: Smooth metallic silver colored deposit with dendrites at edges; $\blacktriangle$: Smooth gray deposit with dendrites at edges; $\bullet$: Smooth gray deposit; $\blacksquare$: Decomposition of bath.

Fig. 3 Polarization curves of Cu cathode in (a) $\text{ZnBr}_2\text{-EMIB-G}$ (15:25.5:59.5 mol%), (b) $\text{ZnBr}_2\text{-MgBr}_2\text{-EMIB-G}$ (8.5:6.5:25.5:59.5 mol%), (c) EMIB at 140°C .

は、波形の乱れが確認された。これは、EMIB 単独浴でのカソード分極曲線 (Fig. 3 (c)) において、 -1.0 V 付近から還元電流が流れ始めること、電解浴の色がカソード表面で透明から黄色へと変化することから、 EMI^+ の還元、すなわち電解浴の分解によるものと考えられる。

3.3 Zn-Mg 合金の電析

Fig. 3 の結果から $\text{ZnBr}_2\text{-MgBr}_2\text{-EMIB-G}$ (8.5 : 6.5 : 25.5 : 59.5 mol%) 4 成分浴を用いて、浴の分解電位よりも貴で、かつできるだけ卑な電位 -0.8 V で定電位電解を行った。Fig. 4 に、得られた電析物の試料断面の EPMA 分析結果を示す。これより、電析物中には、Zn と Mg が存在していることが分かった。また、Mg は Zn マトリックス中に均一に分散していることが分かった。

次に、この電析物の X 線回折図を Fig. 5 に示す。比較のため $\text{ZnBr}_2\text{-EMIB-G}$ (15 : 25.5 : 59.5 mol%) 3 成分浴から得られた Zn 電析物の X 線回折図も併記した。いずれの X 線回折図からも Zn と基板である Cu のピーク、および CuZn_5 のピークが確認された。 CuZn_5 は、既報¹⁴⁾で示したように、Cu 基板と Zn 電析物の界面で Cu と Zn の相互拡散によって生成したものと考えられる。一方、 $\text{ZnBr}_2\text{-MgBr}_2\text{-EMIB-G}$ (8.5 : 6.5 : 25.5 : 59.5 mol%) 4 成分浴から得られた電析物の X 線回折図 (Fig. 5 (b)) には、 33° (2θ) と 35° (2θ) および 48° (2θ) 付近に $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ のピークが確認された。後述する電析物中の Mg 含有量 (20 mol%) から計

算すると、電析物中の Mg は平衡論的には $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ および MgZn_2 の形で存在するはずである¹⁹⁾。しかしながら、X 線回折図には MgZn_2 のピークは現れていない。Zn-Mg 合金電析物の X 線回折図の高角度域を詳細に調べたところ、Zn のピークが純亜鉛電析物での Zn のピークに比べて、低角度側にシフトしていることが明らかとなった。したがって、Mg の一部は Zn に強制固溶されている可能性がある。そこで、Zn および Zn-Mg 合金電析物 (Mg 含有量 20 mol%) の X 線回折図の高角度域での Zn のピーク [(004), (112), (200), (201), (104) および (203)] を用いて、格子定数 a および c を算出した。なお、各ピークは高純度 Si で補正した。その結果、Zn 電析物中の Zn の格子定数 ($\text{\AA}$) は (a , c) = (2.663 ± 0.002 , 4.944 ± 0.006)、Zn-Mg 合金電析物中の Zn の格子定数 ($\text{\AA}$) は (a , c) = (2.666 ± 0.001 , 4.948 ± 0.007) であった。よって、4 成分浴から得られた電析物の格子定数 a および c はわずかながら増大している傾向がみられた。この Zn-Mg 合金電析物は、電析物の組成からみて、 MgZn_2 と $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ からなるはずである。しかしながら、X 線回折の結果から、Zn と $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ のみが検出された。この理由は、 MgZn_2 が非晶質的な結晶で含有されているためと推測する。また、この Zn は上述したように、Mg が平衡状態図以上に固溶した強制固溶体を形成しているものと推測する。また、電解浴中に水分が存在すると Mg は MgO として電析物中に析出する可能性がある。しかしながら、X 線回折図には MgO のピークは全く観察されなかった。また、EPMA 分析でも酸素の存在は確認されなかった。この理由は、電解浴中の水分含有量が 10 ppm 以下であったためと考える。

次に、電解浴中の Mg 濃度を变化させた 3 種類の 4 成分浴を用いて、温度 140°C 、電位 -0.8 V の定電位電解法で Zn-Mg 電析を行い、電析物中の Zn と Mg の含有量を ICP 発光分光分析により定量した。その結果を Table 1 に示す。これより、Mg イオンを 6, 6.5 および 6.6 mol% 含有する電解浴 ($\text{ZnBr}_2\text{-MgBr}_2\text{-EMIB-G}$ (9 : 6 : 25.5 : 59.5 mol%, 8.5 : 6.5 : 25.5 : 59.5 mol% および 8.4 : 6.6 : 25.5 : 59.5 mol%)) から得られた Zn-Mg 合金中には、Mg がそれぞれ 12, 20, 25 mol% 含有されていることが分かった。さらにこの結果をもとに、得られた Zn-Mg 合金電析物のカソード電流効率を算出したところ、いずれの Zn-Mg 合金電析物のカソード電流効率も 100% であることがわかった。

Fig. 6 に各電解浴から得られた電析物の SEM 観察写真を示す。比較のために $\text{ZnBr}_2\text{-EMIB-G}$ 3 成分浴の結果も併記する。 $\text{ZnBr}_2\text{-EMIB-G}$ 3 成分浴からは、平滑で金属光沢をもつ Zn 電析物が得られ、平均直径約 $15\text{ }\mu\text{m}$ の六角薄板状の結晶であったが (Fig. 6 (a)), $\text{ZnBr}_2\text{-MgBr}_2\text{-EMIB-G}$ 4 成分浴からは、平滑ではあるが、エッジ部分にデンドライトを伴った金属光沢 (灰白色) の電析物が得られ、電解浴中の Mg

Fig. 4 EPMA photographs of a deposit of Zn-Mg alloy at -0.8 V from $\text{ZnBr}_2\text{-MgBr}_2\text{-EMIB-G}$ (8.5 : 6.5 : 25.5 : 59.5 mol%) molten salt. Charge passed: $2.5 \times 10^5\text{ C m}^{-2}$. (a) SEM image, (b) Zn-K α image, (c) Mg-K α image.

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of the specimens obtained from (a) $\text{ZnBr}_2\text{-EMIB-G}$ (10 : 36 : 54 mol%) molten salt at 300 A m^{-2} and (b) $\text{ZnBr}_2\text{-MgBr}_2\text{-EMIB-G}$ (8.5 : 6.5 : 25.5 : 59.5 mol%) molten salt at -0.8 V. Charge passed: $2.5 \times 10^5\text{ C m}^{-2}$. ●: Zn, ■: Cu, ▲: CuZn_5 , ○: $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$.

Table 1 Mg contents in $\text{ZnBr}_2\text{-MgBr}_2\text{-EMIB-G}$ molten salts and deposits.

Mg (mol%) in molten salt	Mg (mol%) in deposit
6.0	12
6.5	20
6.6	25

Fig. 6 SEM micrographs of electrodeposits from (a) ZnBr_2 -EMIB-G (10 : 45 : 45 mol%) bath at 300 A m^{-2} and ZnBr_2 - MgBr_2 -EMIB-G (b) 9 : 6 : 25.5 : 59.5 mol%, (c) 8.5 : 6.5 : 25.5 : 59.5 mol%, (d) 8.4 : 6.6 : 25.5 : 59.5 mol%) baths at -0.8 V and 140°C . Charge passed: $2.5 \times 10^5 \text{ C m}^{-2}$.

イオン濃度が 6 mol% から 6.6 mol% へと増加するのに伴い、結晶は微細になり、平均直径約 $10 \mu\text{m}$ の六角薄板状の結晶 (Fig. 6 (b)) から粉状の結晶 (Fig. 6 (d)) へと変化することが分かった。

3. 4 耐食性試験

ZnBr_2 -EMIB-G (15 : 42.5 : 42.5 mol%) 3 成分浴および ZnBr_2 - MgBr_2 -EMIB-G (8.5 : 6.5 : 25.5 : 59.5 mol%) 4 成分浴から得られた亜鉛および Zn-Mg めっき鋼板を 35°C の 5 mass% NaCl 水溶液に浸漬し、その初期赤錆発生時間を測定した。浸漬時間に伴うめっき鋼板の実体写真を Fig. 7 に示す。亜鉛めっき鋼板の初期赤錆発生時間は、439 ks (122 h) であった。その後、赤錆は試料全表面へと広がった。一方、Zn-20 mol% Mg めっき鋼板では 8813 ks (2440 h) でも赤錆を発生しなかった。したがって、Zn-20 mol% Mg めっき鋼板の初期赤錆発生時間は亜鉛めっき鋼板に比べて、約 20 倍以上であることが分かった。Zn-Mg めっき膜が耐食性に優れている理由は、現在のところ詳しくは分かっていない。川福らは、①めっき膜の自然電極電位が卑な電位を安定して維持し、鋼板に対する犠牲防食作用を長時間有すること、② $\text{ZnCl}_2 \cdot 4 \text{ Zn}(\text{OH})_2$ からなる腐食生成物層がめっき膜表面を緻密に覆い、腐食環境下におけるめっき層の溶出を抑制する保護膜の役割を有すること、の 2 つの作用を上げている¹⁾。また、森下らは、 MgO の腐食生成物からなる層がめっき膜表面を緻密に覆い、腐食環境下におけるめっき層の溶出を抑制する保護膜の役割を有することを上げている¹⁾。さらに、沼倉らは、Mg 添加は、亜鉛めっき鋼板の耐食性を低下させる腐食生成物 ZnO の生成を抑制し、より緻密とされる $\text{ZnCl}_2 \cdot 4 \text{ Zn}(\text{OH})_2$ の生成を促進するために、溶存酸素の拡散が抑えられ、耐食性が向上することを上げている¹⁹⁾。

Fig. 7 Appearances of Zn and Zn-20 mol% Mg plated steels after dipping test in 5 mass% NaCl aqueous solution at 35°C .

4 結 言

ルイス塩基性 ZnBr_2 -EMIB-G 3 成分浴中の Zn の一部を化学置換により Mg で置き換えた ZnBr_2 - MgBr_2 -EMIB-G 4 成分浴を用いて、定電位電解、定電流電解により Zn-Mg 合金の電析を試みた。さらに、電析挙動および電析物の特性をカソード分極測定、X 線回折、EPMA、ICP 発光分光分析、SEM 観察および耐食試験によって調べ、以下のことを明らかにした。

- (1) カソード分極曲線から -1.5 V ($\text{Zn}(\text{II}) / \text{Zn}$ in ZnBr_2 -EMIB-G (15 : 42.5 : 42.5 mol%)) よりも卑な電位では、電解浴の分解が激しくなることがわかった。よって、電位 -0.8 V で定電位電解を行ったところ、灰色を帯びた金属色の Zn-Mg 合金電析物が得られた。
- (2) Mg (II) を 6~6.6 mol% 含有する ZnBr_2 - MgBr_2 -EMIB-G 4 成分浴を用いて、電位 -0.8 V で定電位電解して得られためっき膜には、12~25 mol% の Mg が含有されていることがわかった。
- (3) 電析物の X 線回折測定の結果から、Mg は $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ として、また、一部は Zn 中に強制固溶して存在している可能性が推測される。
- (4) 35°C の 5 mass% NaCl 水溶液に浸漬して初期赤錆発生時間を測定したところ、Zn-20 mol% Mg めっき鋼板は、Zn めっき鋼板に比べて約 20 倍の耐食性を示した。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、試薬を御提供頂きました三光化学株式会社の小林久文氏にお礼申し上げます。また、本研究の一部は、平成 14 年度科学研究費補助金 (基盤研究 C、課題番号 14550707) およびマツダ財団助成金によった。

文 献

- 1) 川福純司, 加藤 淳, 外山雅雄, 池田貢基, 佐藤廣士, 神戸製鋼技報, **43**, (No. 3), 19 (1993).
- 2) M. Morishita, K. Koyama, M. Murase, and Y. Mori, *ISIJ International*, **36**, 714 (1996).
- 3) M. Morishita, K. Koyama, and Y. Mori, *ISIJ International*, **37**, 55 (1997).
- 4) M. Morishita, K. Koyama, and Y. Mori, *Materials Transactions, JIM*, **38**, 719 (1997).
- 5) W. R. Pitner and C. L. Hussey, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3095 (1997).
- 6) Y.-F. Lin and I. W. Sun, *Electrochim. Acta*, **44**, 2771 (1999).
- 7) Y.-F. Lin and I. W. Sun, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1054 (1999).

- 8) 小浦延幸, 満田直樹, 遠藤 巧, 伊藤 滋, 表面技術, **46**, 752 (1995).
- 9) 小浦延幸, 遠藤 巧, 表面技術, **46**, 1191 (1995).
- 10) N. Koura, T. Endo, and Y. Idemoto, *J. Non-Cryst. Solids*, **205-207**, 650 (1996).
- 11) 鈴木靖庸, 松本 太, 井手本康, 小浦延幸, 表面技術協会 第102回講演大会要旨集, p.177 (2000).
- 12) 小浦延幸, 松本 哲, 井手本康, 表面技術, **49**, 1215 (1998).
- 13) 小浦延幸, 鈴木靖庸, 松本 太, 井手本康, 表面技術, **52**, 116 (2001).
- 14) K. Koyama, T. Iwagishi, H. Yamamoto, H. Shirai, and H. Kobayashi, *Electrochemistry*, **70**, 178 (2002).
- 15) 岩岸哲也, 山本宏明, 香山滉一郎, 白井 博, 小林久文, *Electrochemistry*, **70**, 671 (2002).
- 16) 岩岸哲也, 中塚優弥, 原田 諭, 山本宏明, 香山滉一郎, 白井 博, *Electrochemistry*, **70**, 863 (2002).
- 17) H. Yamamoto, T. Iwagishi, K. Koyama, H. Shirai, and H. Kobayashi, *Proceedings of the 13th International symposium on Molten Salts, MOLTEN SALT XIII*, PV 2002-19, p. 863 (2002).
- 18) 岩岸哲也, 白田貴子, 山本宏明, 香山滉一郎, 白井 博, 表面技術, **54**, 76 (2003).
- 19) 沼倉行雄, 北山 実, 三吉康彦, 日本鉄鋼協会講演要旨集, p. 62 (1984).